

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
29. Juli 2004 (29.07.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/063140 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C07C 67/03,
69/54, B01J 21/06

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/013060

(22) Internationales Anmeldedatum:
21. November 2003 (21.11.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
103 01 007.6 13. Januar 2003 (13.01.2003) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): RÖHM GMBH & CO. KG [DE/DE]; Kirschenallee,
64293 Darmstadt (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): ACKERMAN, Jochen
[DE/DE]; Donnersberggring 24 P, 64295 Darmstadt (DE).
HILTNER, Horst [DE/DE]; Wilhelm-Holzamer-Str. 10,
64646 Heppenheim (DE). SIEGERT, Hermann [DE/DE];
Burkhardstrasse 38, 64342 Seeheim-Jugenheim (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,
CU, CZ, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH,
GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC,
LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW,
MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC,
SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

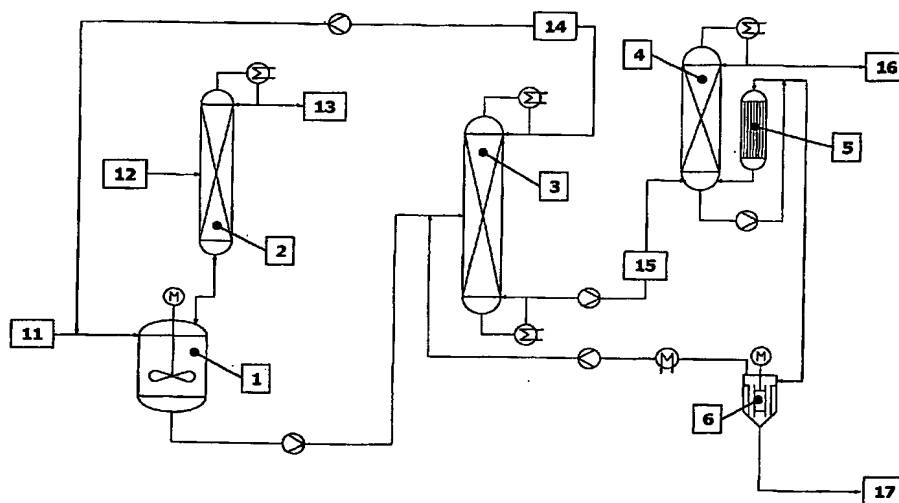
(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO Patent (BW, GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: IMPROVED METHOD FOR THE CONTINUOUS PRODUCTION OF ALKYL(METH)ACRYLATES WITH MUL-
TIPLE CATALYST RECYCLING

(54) Bezeichnung: VERBESSERTES VERFAHREN ZUR KONTINUIERLICHEN HERSTELLUNG VON AL-
KYL(METH)ACRYLATEN MIT MEHRFACHER KATALYSATORREZYKLIERUNG

Stand der Technik
STATE OF THE ART



(57) Abstract: The invention relates to an improved method for the continuous production of alkyl(methyl)acrylates by transesterification of methyl(meth)acrylate with alcohols that are heavy in comparison with methanol. A special processing technique makes it possible to obtain new levels of product quality. Very high space-time-overall yields can also be obtained. The invention is characterized by the multiple use of a homogeneous catalyst which thereby reduces the costs of auxiliary agents significantly.

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]



eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

Veröffentlicht:

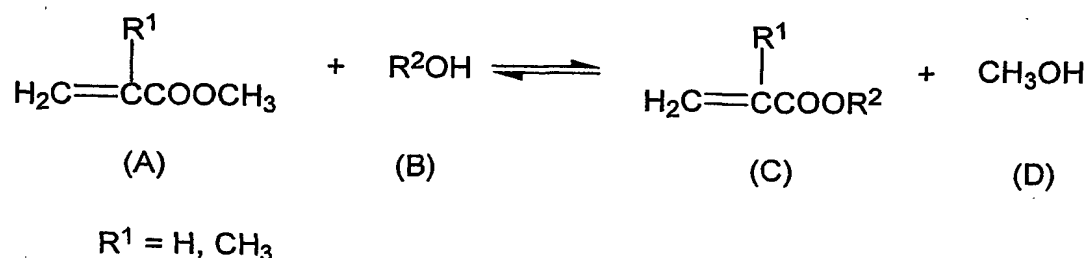
— mit internationalem Recherchenbericht

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein verbessertes Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Alkyl(meth)acrylaten durch Umesterung von Methyl(meth)acrylat mit gegenüber Methanol hochsiedenden Alkoholen. Durch eine besondere Aufarbeitungstechnik werden bisher nicht erzielte Produktqualitäten erreicht. Weiterhin können sehr hohe Raum-Zeit- und Gesamt-Ausbeuten erreicht werden. Das Verfahren besticht insbesondere durch die Möglichkeit den verwendeten homogenen Katalysator mehrfach zu verwenden und somit die Hilfsstoffkosten deutlich zu reduzieren.

Verbessertes Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Alkyl(meth)acrylaten mit mehrfacher Katalysatorrecyklierung

Gebiet der Erfindung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein weiteres verbessertes kontinuierliches Verfahren zur Herstellung von Alkyl(meth)acrylaten (C) durch kontinuierliche Umesterung von Methyl(meth)acrylat (A) mit Alkoholen (B) unter Freisetzung von Methanol (D) gemäß folgender Reaktionsgleichung:



worin R² für einen linearen, verzweigten oder cyclischen Alkylrest oder Arylrest mit 2 bis 12 C-Atomen steht. Als Gruppe R² kommt beispielsweise die Ethyl-, n-Propyl-, iso-Propyl-, Allyl-, n-Butyl-, 1-Methyl-propyl-, 2-Methyl-propyl-, tert.-Butyl-, n-Pentyl-, 1-Methyl-butyl-, 2-Methyl-butyl-, 3-Methyl-butyl-, 2,2-Dimethyl-propyl-, n-Hexyl-, 1-Methyl-pentyl-, 2-Methyl-pentyl-, 3-Methyl-pentyl-, 4-Methyl-pentyl-, 1,1-Dimethyl-butyl-, 2,2-Dimethyl-butyl-, 3,3-Dimethyl-butyl-, 1,2-Dimethyl-butyl-, n-Heptyl-, 1-Methyl-hexyl-, 2-Methyl-hexyl-, 3-Methyl-hexyl-, 4-Methyl-hexyl-, 1,2-Dimethyl-pentyl-, 1,3-Dimethyl-pentyl-, 1,1-Dimethyl-pentyl-, 1,1,2,2-Tetramethyl-propyl-, Benzyl-, n-Octyl-, 2-Ethylhexyl-, n-Nonyl-, 1-Methyl-octyl-, 2-Methyl-octyl-, n-Decyl-, n-Undecyl-, 1-Methyl-decyl-, 2-Methyl-decyl-, n-Dodecyl-, 2,4-Diethyl-octyl-, Cyclopentyl-, Cyclohexyl-, 4-tert.-Butyl-cyclohexyl-, Cycloheptyl-, Cyclododecyl-, 2-(Dimethylamino)-ethyl-, 3-(Dimethylamino)-

propyl-, 4-(Dimethylamino)-butyl-, 5-(Dimethylamino)-pentyl-, 6-(Dimethylamino)-hexyl-, 8-(Dimethylamino)-octyl-, 10-(Dimethylamino)-decyl-, 12-(Dimethylamino)-dodecyl-, 2-(Diethylamino)-ethyl-, 3-(Diethylamino)-propyl-, 4-(Diethylamino)-butyl-, 5-(Diethylamino)-pentyl-, 6-(Diethylamino)-hexyl-, 8-(Diethylamino)-octyl-, 10-(Diethylamino)-decyl-, 12-(Diethylamino)-dodecyl-, 2-(Di-(iso-propyl)-amino)-ethyl-, 3-(Di-(iso-propyl)-amino)-propyl-, 4-(Di-(iso-propyl)-amino)-butyl-, 5-(Di-(iso-propyl)-amino)-pentyl-, 6-(Di-(iso-propyl)-amino)-hexyl-, 8-(Di-(iso-propyl)-amino)-octyl-, 10-(Di-(iso-propyl)-amino)-decyl-, 12-(Di-(iso-propyl)-amino)-dodecyl-, 2-(Dibutylamino)-ethyl-, 3-(Dibutylamino)-propyl-, 4-(Dibutylamino)-butyl-, 5-(Dibutylamino)-pentyl-, 6-(Dibutylamino)-hexyl-, 8-(Dibutylamino)-octyl-, 10-(Dibutylamino)-decyl-, 12-(Dibutylamino)-dodecyl-, 2-(Dihexylamino)-ethyl-, 3-(Dihexylamino)-propyl-, 4-(Dihexylamino)-butyl-, 5-(Dihexylamino)-pentyl-, 6-(Dihexylamino)-hexyl-, 8-(Dihexylamino)-octyl-, 10-(Dihexylamino)-decyl-, 12-(Dihexylamino)-dodecyl-, 2-(Methyl-ethyl-amino)-ethyl-, 2-(Methyl-propyl-amino)-ethyl-, 2-(Methyl-iso-propyl-amino)-ethyl-, 2-(Methyl-butyl-amino)-ethyl-, 2-(Methyl-hexyl-amino)-ethyl-, 2-(Methyl-octyl-amino)-ethyl-, 2-(Ethyl-propyl-amino)-ethyl-, 2-(Ethyl-iso-propyl-amino)-ethyl-, 2-(Ethyl-butyl-amino)-ethyl-, 2-(Ethyl-hexyl-amino)-ethyl-, 2-(Ethyl-octyl-amino)-ethyl-, 3-(Methyl-ethyl-amino)-propyl-, 3-(Methyl-propyl-amino)-propyl-, 3-(Methyl-iso-propyl-amino)-propyl-, 3-(Methyl-butyl-amino)-propyl-, 3-(Methyl-hexyl-amino)-propyl-, 3-(Methyl-octyl-amino)-propyl-, 3-(Ethyl-propyl-amino)-propyl-, 3-(Ethyl-iso-propyl-amino)-propyl-, 3-(Ethyl-butyl-amino)-propyl-, 3-(Ethyl-hexyl-amino)-propyl-, 3-(Ethyl-octyl-amino)-propyl-, 4-(Methyl-ethyl-amino)-butyl-, 4-(Methyl-propyl-amino)-butyl-, 4-(Methyl-iso-propyl-amino)-butyl-, 4-(Methyl-butyl-amino)-butyl-, 4-(Methyl-hexyl-amino)-butyl-, 4-(Methyl-octyl-amino)-butyl-, 4-(Ethyl-propyl-amino)-butyl-, 4-(Ethyl-iso-propyl-amino)-butyl-, 4-(Ethyl-butyl-amino)-butyl-, 4-(Ethyl-hexyl-amino)-butyl-, 4-(Ethyl-octyl-amino)-butyl-, 2-(N-Piperidiny)-ethyl-, 3-(N-Piperidiny)-propyl-, 4-(N-Piperidiny)-butyl-, 5-(N-Piperidiny)-pentyl-, 6-(N-Piperidiny)-hexyl-, 8-(N-Piperidiny)-octyl-, 10-(N-Piperidiny)-decyl-, 12-(N-Piperidiny)-dodecyl-, 2-(N-Pyrrolidiny)-ethyl-, 3-(N-Pyrrolidiny)-propyl-, 4-(N-Pyrrolidiny)-butyl-, 5-(N-

PyrrolidinyI)-pentyl-, 6-(N-PyrrolidinyI)-hexyl-, 8-(N-PyrrolidinyI)-octyl-, 10-(N-PyrrolidinyI)-decyl-, 12-(N-PyrrolidinyI)-dodecyl-, 2-(N-Morpholino)-ethyl-, 3-(N-Morpholino)-propyl-, 4-(N-Morpholino)-butyl-, 5-(N-Morpholino)-pentyl-, 6-(N-Morpholino)-hexyl-, 8-(N-Morpholino)-octyl-, 10-(N-Morpholino)-decyl-, 12-(N-Morpholino)-dodecyl-, 2-(N'-Methyl-N-PiperazinyI)-ethyl-, 3-(N'-Methyl-N-PiperazinyI)-propyl-, 4-(N'-Methyl-N-PiperazinyI)-butyl-, 5-(N'-Methyl-N-PiperazinyI)-pentyl-, 6-(N'-Methyl-N-PiperazinyI)-hexyl-, 8-(N'-Methyl-N-PiperazinyI)-octyl-, 10-(N'-Methyl-N-PiperazinyI)-decyl-, 12-(N'-Methyl-N-PiperazinyI)-dodecyl-, 2-(N'-Ethyl-N-PiperazinyI)-ethyl-, 3-(N'-Ethyl-N-PiperazinyI)-propyl-, 4-(N'-Ethyl-N-PiperazinyI)-butyl-, 5-(N'-Ethyl-N-PiperazinyI)-pentyl-, 6-(N'-Ethyl-N-PiperazinyI)-hexyl-, 8-(N'-Ethyl-N-PiperazinyI)-octyl-, 10-(N'-Ethyl-N-PiperazinyI)-decyl-, 12-(N'-Ethyl-N-PiperazinyI)-dodecyl-, 2-(N'-iso-Propyl-N-PiperazinyI)-ethyl-, 3-(N'-iso-Propyl-N-PiperazinyI)-propyl-, 4-(N'-iso-Propyl-N-PiperazinyI)-butyl-, 5-(N'-iso-Propyl-N-PiperazinyI)-pentyl-, 6-(N'-iso-Propyl-N-PiperazinyI)-hexyl-, 8-(N'-iso-Propyl-N-PiperazinyI)-octyl-, 10-(N'-iso-Propyl-N-PiperazinyI)-decyl-, 12-(N'-iso-Propyl-N-PiperazinyI)-dodecyl-, 3-Oxa-butyl-, 3-Oxa-pentyl-, 2,2-Dimethyl-4-oxa-pentyl-, 3,6-Dioxa-heptyl-, 3,6-Dioxa-octyl-, 3,6,9-Trioxa-decyl-, 3,6,9-Trioxa-undecyl-, 4-Oxa-pentyl-, 4-Oxa-hexyl-, 4-Oxa-heptyl-, 4,8-Dioxa-nonyl-, 4,8-Dioxa-decyl-, 4,8-Dioxa-undecyl-, 5-Oxa-hexyl- oder die 5,10-Dioxa-undecyl-Gruppe in Frage.

Weiterhin kann es sich bei R^2OH um ethoxylierte und/oder propoxylierte Alkohole sowie gemischt-ethoxylierte/propoxylierte Alkohole wie

$R^5-(O-CH_2-CH_2)_x-OH$ oder

$R^5-(O-CH(CH_3)-CH_2)_x-OH$ beziehungsweise $R^5-(O-CH_2-CH(CH_3))_x-OH$,
worin

R^5 für C_1 bis C_{20} -Alkyl und

x für eine ganze Zahl zwischen 10 und 20 steht

oder um ethoxylierte und/oder propoxylierte Aminoalkohole

$R^3_2N(-CH_2-CH_2-O)_y-H$ oder

$R^3_2N(-CH(CH_3)-CH_2-O)_y-H$ beziehungsweise $R^3_2N(-CH_2CH(CH_3)-O)_y-H$,
worin y für eine ganze Zahl zwischen 1 und 4 steht,
handeln.

R^3 steht für eine Alkylgruppe mit 1 - 6 Kohlenstoffatomen, wobei der Stickstoff mit den Substituenten R^3 auch einen fünf- bis siebengliedrigen Ring bilden kann. Der Ring kann gegebenenfalls noch durch eine oder mehrere kurzkettinge Alkylgruppen, wie beispielsweise Methyl, Ethyl oder Propyl, substituiert sein.

Im erfindungsgemäßen Verfahren werden vorzugsweise n-Butanol, iso-Butanol und 2-Ethylhexanol eingesetzt.

Die Verbesserung gegenüber dem Stand der Technik besteht darin, dass der bevorzugt verwendete homogene Katalysator Tetraalkyltitanat (Tetraalkoxytitan) durch Rezyklierung überraschenderweise mehrfach genutzt werden kann. Dadurch wird der Katalysatorverbrauch und folglich die Hilfsstoffkosten entscheidend reduziert, wodurch die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens nochmals deutlich erhöht wird.

Stand der Technik

Alkyl(meth)acrylate können durch Umesterung von Methyl(meth)acrylat in Anwesenheit von Katalysatoren auf verschiedene Verfahrensweisen kontinuierlich hergestellt werden.

EP 0 960 877 (Elf Atochem S.A.) beschreibt ein kontinuierliches Verfahren zur Herstellung von Methacrylatestern von Dialkylaminoalkoholen. Man setzt Dialkylaminoalkohole mit im allgemeinen Methyl(meth)acrylat um und erhält das Dialkylaminoalkyl(meth)acrylat nach folgendem Verfahren:
Das Gemisch der Ausgangsstoffe (Methyl(meth)acrylat und Dialkylaminoalkohol) wird zusammen mit einem Tetraalkyltitanat als

homogenem Umesterungskatalysator (beispielsweise Tetrabutyl-, Tetraethyl- oder Tetra(2-Ethylhexyl)titanat) und mindestens einem Polymerisationsinhibitor (beispielsweise Phenothiazin, tert.-Butylcatechol, Hydrochinonmonomethylether oder Hydrochinon) kontinuierlich einem Rührreaktor zugeführt, wo bei einer Temperatur von 90 – 120 °C die Umsetzung zum Dialkylamino(meth)acrylat bei gleichzeitigem kontinuierlichem Abzug des azeotropen Methyl(meth)acrylat/Methanol-Gemisches erfolgt. Das rohe Reaktionsgemisch (Rohester) wird einer ersten Destillationskolonne zugeführt, wobei man bei vermindertem Druck am Kopf der Destillationskolonne einen im wesentlichen katalysatorfreien Strom abzieht und im Sumpf der Destillationskolonne der Katalysator sowie wenig Dialkylaminoalkyl(meth)acrylat abgezogen werden. Der Kopfstrom der ersten Destillationskolonne wird dann einer zweiten Destillationskolonne zugeführt, bei der man unter vermindertem Druck am Kopf einen Strom von niedrigsiedenden Produkten mit wenig Dialkylaminoalkyl(meth)acrylat und im Sumpf einen Strom bestehend aus hauptsächlich Dialkylaminoalkyl(meth)acrylat sowie Polymerisationsinhibitor(en) abzieht, der einer dritten Destillationskolonne zugeführt wird. In der dritten Destillationskolonne wird unter vermindertem Druck eine Rektifikation durchgeführt, in der man am Kopf den gewünschten reinen Dialkylaminoalkyl(meth)acrylatester und im Sumpf im wesentlichen den Polymerisationsinhibitor oder die Polymerisationsinhibitoren abzieht. Der Sumpfstrom der ersten Destillationskolonne wird nach weiterer Aufreinigung mit Hilfe eines Filmverdampfers genauso in den Reaktor zurückgeführt wie der Kopfstrom aus der zweiten Destillationskolonne.

Eine detaillierte Beschreibung der Vorgehensweise zur Rezyklierung des homogenen Katalysators wird nicht angegeben. Aus der angegebenen Aufreinigung des Sumpfabstroms der ersten Destillationskolonne über einen Filmverdampfer kann man lediglich ableiten, dass das restliche Dialkylaminoalkyl(meth)acrylat vom Katalysator sowie hochsiedenden Nebenkomponten abgetrennt und in den Reaktor rezykliert wird.

EP 0 968 995 (Mitsubishi Gas Chemical Comp.) beschreibt ein kontinuierliches Verfahren zur Herstellung von Alkyl(meth)acrylsäureestern unter Verwendung einer Reaktionskolonne. Die Umesterungsreaktion erfolgt dabei direkt in einer Destillationskolonne (d.h. Reaktor und Destillationskolonne zum Abzug des Methyl(meth)acrylat/Methanol-Azeotrops bilden einen Apparat), der die Ausgangsstoffe (Methyl(meth)acrylat und Alkohol) kontinuierlich zugeführt werden. Der notwendige Katalysator, hier ebenfalls bevorzugt eine Titanverbindung, befindet sich in der Destillationskolonne. Im Fall eines homogenen Katalysators wird der Katalysator in die Destillationskolonne kontinuierlich eindosiert. Die Verwendung von homogenen Katalysatoren in einer Destillationskolonne führt jedoch aufgrund eines Spüleffektes durch den flüssigen Rücklauf in der Destillationskolonne zu einem erhöhten Katalysatorbedarf sowie bei Auftreten eines Katalysatorfeststoffniederschlags zur Verschmutzung der Kolonneneinbauten. Im Fall eines heterogenen Katalysators befindet sich der Katalysator in der Reaktionskolonne. Die Positionierung des Katalysators in der Destillationskolonne ist allerdings nachteilig, weil in der Destillationskolonne dann ein erhöhter Druckverlust auftritt und zusätzlich für die regelmäßige Reinigung der Destillationskolonne ein sehr hoher Aufwand betrieben werden muss. Weiterhin können heterogene Katalysatoren beispielsweise infolge unerwünschter Polymerisation desaktivieren.

Angaben zur Vorgehensweise zur Rezyklierung eines homogenen Katalysators in die Reaktionskolonne nach vorheriger Abtrennung vom Rohester werden keine gemacht.

Gegenüber den zuvor genannten Verfahren beschreibt die deutsche Patentanmeldung Nr. 102 00 171.5 ein deutlich verbessertes kontinuierliches Verfahren zur Herstellung von Alkyl(meth)acrylaten durch Umesterung von Methyl(meth)acrylat mit gegenüber Methanol hochsiedenden Alkoholen (vgl. Figur 1).

Die Edukte Methyl(meth)acrylat (MMA, 11) und Alkohol (12) werden kontinuierlich einem geeigneten Reaktionsapparat (1) zugeführt, wobei sowohl ein einzelner Reaktionsbehälter als auch eine Kaskade von mehreren hintereinander geschalteten Reaktionsbehältern eingesetzt werden kann. Es ist sinnvoll, dass alle Reaktionsbehälter einen Brüdenabzug zur Azeotrop-Destillationskolonne (2) zur Entfernung des bei der Reaktion frei werdenden Methanols besitzen. Der bevorzugt verwendete homogene Katalysator Tetraalkyltitanat (der Tetraalkoxytitan-Gehalt in Bezug auf eingesetztes MMA beträgt bevorzugt 0,2 – 0,5 Gew.-%) wird wie der/die Polymerisationsinhibitor/en kontinuierlich in den Reaktionsapparat (1) zudosiert. Als Umesterungskatalysatoren können aber auch alle aus dem Stand der Technik bekannten Umesterungskatalysatoren eingesetzt werden. Als Polymerisationsinhibitor kommt beispielsweise Hydrochinonmonomethylether in Verbindung mit Sauerstoff in Frage. Da der eingesetzte Alkohol Wasser enthalten kann (die Menge an Wasser im eingesetzten Alkohol liegt im Falle von n-Butanol zwischen 0,05 - 0,005 Gew.-%), wird der Alkohol vor dem Eintreten in den Reaktionsapparat bevorzugt über die Azeotrop-Kolonne (2) destillativ entwässert. Dabei wird das im Alkohol enthaltene Wasser über Kopf abgezogen. Zur Vermeidung einer Verunreinigung des Methanol/MMA-Azeotrops (13) mit dem eingesetzten Alkohol erfolgt die Aufgabe des Alkohols bevorzugt im unteren Teil der Destillationskolonne (2). Der eingesetzte Alkohol kann aber auch durch eine vorgeschaltete Entwässerungs-Destillationskolonne, durch Behandlung mit einem Entwässerungsmittel, wie beispielsweise ein Molekularsieb, oder durch ein Membrantrennverfahren, wie beispielsweise eine Pervaporation, entwässert werden. Die Entwässerung ist daher bedeutsam, da das im Alkohol enthaltene Wasser zur irreversiblen Schädigung des Katalysators (z.B. Tetraalkyltitanat) im Reaktor führen kann. Durch diesen Entwässerungsschritt vermeidet man die Hydrolyse des Katalysators und die damit entstehenden Kosten durch erhöhte Katalysatoreinsatzmengen und durch Probleme mit Feststoffniederschlägen. Die Umsetzung erfolgt im

Reaktionsapparat bei einer Temperatur im Bereich zwischen 80 und 160 °C. Bevorzugt ist der Temperaturbereich zwischen 110 und 135 °C. Zur positiven Beeinflussung des Reaktionsgleichgewichtes wird das bei der Reaktion frei werdende Methanol über die Destillationskolonne (2) aus dem Reaktionsgemisch als Azeotrop mit MMA abgezogen (13). Die Reaktionsmischung, welche größtenteils aus dem Produkt-Alkyl(meth)acrylat, nicht umgesetztem MMA und Alkohol sowie geringen Mengen Methanol, dem Katalysator, den Polymerisationsinhibitoren und einem sehr geringen Anteil an Nebenprodukten besteht, wird nach ca. 0,5 – 3 Stunden Reaktorverweilzeit (bevorzugt ist eine Verweilzeit von 0,75 – 1,5 Stunden) einer kontinuierlich betriebenen Niedrigsieder-Destillationskolonne (3) zugeführt. Dort erfolgt bei vermindertem Druck, bevorzugt im Bereich von 20 – 200 mbar, die Abtrennung der in Bezug auf den Produktester niedrigsiedenden Komponenten, vorwiegend Methanol, MMA und nicht umgesetzter Edukt-Alkohol. Diese werden über den Kopf der Destillationskolonne abgezogen und in den Reaktorbereich zurückgeführt (14). Durch diesen Kreislaufstrom wird garantiert, dass, bezogen auf den gesamten Prozess, praktisch vollständiger Umsatz in Bezug auf die Edukte MMA und Alkohol vorliegt. Der im Sumpf der Destillationskolonne (3) anfallende mit Katalysator, Polymerisationsinhibitor und hochsiedenden Nebenprodukten noch verunreinigte Roh-Ester (15) enthält vorzugsweise > 98 Gew.-% Produktester und wird zur Aufarbeitung einer weiteren Vakuumdestillationsstufe (4, 5), welche im bevorzugten Druckbereich zwischen 20 und 200 mbar arbeitet, kontinuierlich zugeführt. Hier erfolgt die kontinuierliche destillative Abtrennung des hochreinen Produktesters als Kopfprodukt (16). Verwendet man zur Abtrennung des Katalysators und der Polymerisationsinhibitoren sowie der hochsiedenden Nebenprodukte aus dem Roh-Ester (15) eine konventionelle Vakuumdestillationskolonne wie im Stand der Technik beschrieben, so kommt es im Sumpf der Kolonne infolge unzulässig hoher thermischer Belastung zu einer Zersetzung des Katalysators und damit zu einer Freisetzung des Eduktalkohols und teilweise auch zu einer Bildung von Ethern des Eduktalkohols. Beide Verbindungen (Eduktalkohol und

Ether des Eduktalkohols) stellen in Bezug auf den Produktester niedrigsiedende Komponenten dar und gelangen somit als Verunreinigung in den Produktester, wodurch die Produktqualität deutlich gesenkt wird. Dieses Problem kann dadurch gelöst werden, dass man zur Abtrennung des Produktesters vom Katalysator und den Polymersiationsinhibitoren sowie den hochsiedenden Nebenprodukten einen Apparat mit schonender Filmverdampfung (5) einsetzt. Als geeignete Apparate sind hierfür Fallfilm-, Dünnschicht- und Kurzwegverdampfer bekannt. Zum Erreichen der höchsten Produktester-Reinheit (Produktester > 99,9 Gew.-%, Alkohol < 120 ppm, MMA < 10 ppm, Ether < 5 ppm, Farbzahl (Apha) < 1) dient eine weitere, nachgeschaltete Hochsieder-Destillationsstufe (4). Hierbei hat ein einzelner Apparat mit Filmverdampfung aber den Nachteil, eine unzureichende Reinigungsleistung zu bieten, so dass hochsiedende Nebenprodukte mit in den Rein-Produktester (16) gelangen. Dieses Problem wird dadurch gelöst, dass zur Abtrennung der hochsiedenden Nebenprodukte vom Rein-Produktester oberhalb des Apparates mit Filmverdampfung eine Vakuumrektifikationskolonne (4) angeordnet wird. Nach Abtrennung des Katalysators und der Polymerisationsinhibitoren sowie der hochsiedenden Nebenprodukte aus dem Roh-Ester verbleibt ein gewisser Anteil an Produktester im Sumpfprodukt, damit der Sumpfabstrom noch gut fließ- und förderfähig bleibt. Um bei der Ausschleusung von Katalysator, Polymerisationsinhibitoren und hochsiedenden Nebenprodukten (17) den Verlust an Produktester zu minimieren, sollte eine Vakuum-Eindampfstufe, welche im bevorzugten Druckbereich von 20 – 200 mbar arbeitet, nachgeschaltet werden (6). Für diese Aufgabe kommt wiederum ein Apparat mit Filmverdampfung in Frage. Als geeignete Apparate sind hierfür wiederum Fallfilm-, Dünnschicht- und Kurzwegverdampfer bekannt. Der an der Eindampfstufe über Kopf abgeführte Produktester erfüllt aufgrund eines unzulässigen Gehaltes an hochsiedenden Komponenten nicht die geforderte Spezifikation für den Rein-Produktester. Weiterhin enthält er aufgrund der thermischen Zersetzung des Katalysators noch Eduktalkohol und teilweise auch Ether des Eduktalkohols. Aus diesen Gründen kann der Destillatstrom mit dem

Ziel, den darin enthaltenen Produktester zu gewinnen, nicht direkt in die Hochsieder-Destillationskolonne (4) zurückgeführt werden, vielmehr muss die Rückführung zum Reaktionsapparat (1) oder vorteilhaft zur Niedersieder-Destillationskolonne (3) erfolgen, um die Niedersieder vor der ersten Eindampfstufe (5) abzutrennen.

Das Verfahren besitzt den Nachteil, dass der mehrfach thermisch beanspruchte und somit möglicherweise geschädigte, teilweise inaktive homogene Katalysator nach seiner Abtrennung vom Produktester zusammen mit den Polymerisationsinhibitoren und hochsiedenden Nebenprodukten vollständig ausgeschleust wird und durch Rezyklierung nicht wiederverwendet wird. Dies führt aufgrund des relativ hohen Katalysatorpreises zu erhöhten Hilfsstoffkosten.

DE 101 27 939 (BASF) beschreibt ein kontinuierliches Umesterungsverfahren. Als eine zu lösende Teilaufgabe wird formuliert, dass der Katalysator problemlos wiederverwendet werden soll.

Der vorliegenden Erfindung lag nun die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zu entwickeln, das frei ist von den genannten Schwächen und folgende Kriterien erfüllt:

1. Die Ausgangsstoffe (Katalysator, Stabilisator, niederer (Meth)acrylsäureester) sollen kostengünstig, problemlos handhabbar und in technischer Menge verfügbar sein.
2. Der Katalysator soll bei erhöhter Temperatur und in Gegenwart geringer Wassermengen stabil sein.
3. Der Aktivitätsverlust des Katalysators soll gering sein und er soll problemlos wiederverwendet werden können.
4. Es soll kein systemfremder Alkohol über den Umesterungskatalysator

in die Umesterung eingeschleust werden.

5. Hohe Laufzeiten der Anlage, d. h. möglichst geringe Polymerisationsprobleme und Verwendung möglichst weniger reparaturanfälliger Apparate.
6. Direkte Wiederverwendung bzw. Verwertung des anfallenden Gemisches beziehungsweise Azeotrops aus niederem Alkanol und dem entsprechenden Ester.
7. Weitgehende Rückgewinnung der restlichen Wertprodukte aus den Abfallströmen und aus den Nebenprodukten.
8. Die Umesterung soll vorzugsweise kontinuierlich betrieben werden.
9. Der Zielester soll eine hohe Reinheit (mindestens 99,9 %) aufweisen und im Falle der Herstellung von Dialkylaminomethyl(meth)acrylaten soll die Bildung von Ethylenglykoldi(meth)acrylat und Vinyloxyethyl(meth)acrylat verringert werden, möglichst auf unter 100 ppm.
10. Die Abfallmengen sollen möglichst gering und gut handhabbar sein.
11. Umsatz und Ausbeute sollen hoch sein (> 95 %).
12. Die Verweilzeiten sollen gering sein.
13. Das Gesamtverfahren soll technisch einfach und wirtschaftlich sein.

Diese Aufgabe wird zwar formuliert, aber in der Beschreibung finden sich keine Hinweise auf eine gezielte Rückführung des aktiven oder teilaktiven Katalysators. Weiter fehlen Angaben über die zahlenmäßigen Verhältnisse bei

der Rückführung des Katalysators und Angaben zu eventuellen Änderungen der Produktqualität bei Verwendung eines ganz oder teilweise rezyklierten Umesterungskatalysators.

Aufgabe

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein kontinuierliches Verfahren zur Umesterung von (Meth)acrylsäuremethylester (A) mit gegenüber Methanol (D) höhersiedenden Alkoholen (B) zur Verfügung zu stellen, bei dem der eingesetzte homogene Katalysator durch partielle Rezyklierung mehrfach verwendet werden kann. Unter (Meth)acrylsäureestern oder Alkyl(meth)acrylaten werden im folgenden Ester und Derivate der Acrylsäure und der Methacrylsäure verstanden. Weiterhin soll durch das neue Verfahren ein Produkt zur Verfügung gestellt werden, das in der Qualität besser ist als die bisher auf dem Markt befindlichen. Ferner sollen mit dem neuen Verfahren Alkyl(meth)acrylate mit möglichst wenig Aufwand und energetisch günstiger und mit geringerem Hilfsstoffeinsatz (d.h. kostengünstiger) hergestellt werden. Gelöst werden diese sowie weitere im einzelnen nicht näher ausgeführte jedoch aus der einleitenden Erörterung des Standes der Technik ohne weiteres erschließbare oder ableitbare Aufgaben durch ein Verfahren wie nachfolgend erläutert.

Lösung

Ausgehend von dem durch Röhm gesetzten Stand der Technik (DE 102 00 171.5) wurde überraschenderweise gefunden, dass der bevorzugt eingesetzte homogene Katalysator Tetraalkyltitanat (Tetraalkoxytitan) an verschiedenen Stellen des Verfahrens trotz thermischer Beanspruchung in den Kolonnensämpfen und Filmverdampfern immer noch eine beträchtliche Aktivität

besitzt. Eine über einen einfachen Durchlauf hinausgehende mehrfache Verwendung des Katalysators ist somit möglich. Hierdurch lassen sich die Hilfsstoffkosten bei unveränderten Produktqualitäten und unveränderten Raum-Zeit- bzw. Gesamt-Ausbeuten deutlich reduzieren. Man benötigt hierzu zusätzlich lediglich einen Flüssigkeitsstromteiler sowie eine Pumpe. Die Steuerung der rückgeführten Katalysatormenge erfolgt anhand des Alkohol (B)- oder MMA (A)-Umsatzes im Reaktionsapparat (1) als Maß für die aktuell vorhandene Katalysatoraktivität. Als weiterer Indikator für die aktuell vorhandene Katalysatoraktivität kann auch die Menge und Zusammensetzung des Niedersieder-Kreislaufstroms (14) herangezogen werden. Zur technischen Umsetzung der Katalysatorrezyklierung sind folgende Lösungsvarianten prinzipiell möglich:

Lösungsvariante 1 (Figur 2):

Der den Katalysator, Polymerisationsinhibitoren sowie hochsiedende Nebenprodukte und restlichen Produktester enthaltende Sumpfabstrom der Vakuum-Eindampfstufe (6) wird geteilt und teilweise in den Reaktionsapparat (1) zurückgeführt (18). Der verbleibende Reststrom wird ausgeschleust (17). Die Ausschleusung (17) erfolgt entsprechend der stationär gebildeten Menge an hochsiedenden Nebenkomponten und entsprechend der verbleibenden Restaktivität des Katalysators im Sumpfablauf der Vakuum-Eindampfstufe (6). Die Katalysatorfrischmenge im Strom (11) wird entsprechend der rezyklierten Katalysatormenge gegenüber dem Betrieb ohne Katalysatorrezyklierung reduziert.

Der Rückstrom (18) beträgt zwischen 1 und 95 Gew.-%, bevorzugt zwischen 40 und 90 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt zwischen 60 und 85 Gew.-% des Sumpfabstroms aus der Vakuum-Eindampfstufe (6).

Lösungsvariante 2 (Figur 3):

Der nach Abtrennung des hochreinen Produktesters verbleibende Sumpfabstrom aus dem Apparat mit schonender Filmverdampfung (5), der den Katalysator, Polymerisationsinhibitoren sowie hochsiedende Nebenprodukte und restlichen Produktester enthält, wird geteilt und teilweise in den Reaktionsapparat (1) zurückgeführt (18). Der verbleibende Reststrom wird entsprechend dem Stand der Technik einer Vakuum-Eindampfstufe (6) zugeführt, wo der Großteil des Produktesters abgetrennt und zum Reaktionsapparat (1) oder vorteilhaft zur Niedersieder-Destillationskolonne (3) zurückgeführt wird. Der den Katalysator, Polymerisationsinhibitoren sowie hochsiedende Nebenprodukte und restlichen Produktester enthaltende Sumpfabstrom der Vakuum-Eindampfstufe (6) wird ausgeschleust (17). Die Ausschleusung (17) erfolgt entsprechend der stationär gebildeten Menge an hochsiedenden Nebenkomponenten und entsprechend der verbleibenden Restaktivität des Katalysators im Sumpfablauf der Vakuumdestillationsstufe (4, 5). Die Katalysatorfrischmenge im Strom (11) wird entsprechend der rezyklierten Katalysatormenge gegenüber dem Betrieb ohne Katalysatorrezyklisierung reduziert.

Der Rückstrom (18) beträgt zwischen 1 und 95 Gew.-%, bevorzugt zwischen 40 und 90 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt zwischen 60 und 85 Gew.-% des Sumpfabstroms aus dem Filmverdampfer (5).

Lösungsvariante 3 (Figur 4):

Der nach Abtrennung des hochreinen Produktesters verbleibende Sumpfabstrom aus dem Apparat mit schonender Filmverdampfung (5), der den Katalysator, Polymerisationsinhibitoren sowie hochsiedende Nebenprodukte und restlichen Produktester enthält, wird geteilt und teilweise in den Reaktionsapparat (1) zurückgeführt (18). Der verbleibende Reststrom wird

entsprechend dem Stand der Technik einer Vakuum-Eindampfstufe (6) zugeführt, wo der Großteil des Produktesters abgetrennt und zum Reaktionsapparat (1) oder vorteilhaft zur Niedersieder-Destillationskolonne (3) zurückgeführt wird. Der den Katalysator, Polymerisationsinhibitoren sowie hochsiedende Nebenprodukte und restlichen Produktester enthaltende Sumpfabstrom der Vakuum-Eindampfstufe (6) wird geteilt und ebenfalls teilweise in den Reaktionsapparat (1) zurückgeführt (18). Der verbleibende Reststrom wird ausgeschleust (17). Die Ausschleusung (17) erfolgt entsprechend der stationär gebildeten Menge an hochsiedenden Nebenkomponenten und entsprechend der verbleibenden Restaktivität des Katalysators im Recyclestrom (18). Die Katalysatorfrischmenge im Strom (11) wird entsprechend der rezyklierten Katalysatormenge gegenüber dem Betrieb ohne Katalysatorrezyklisierung reduziert.

Der Rückstrom (18) beträgt zwischen 1 und 95 Gew.-% bevorzugt zwischen 40 und 90 % Gew.-% und ganz besonders bevorzugt zwischen 60 und 85 Gew.-% der Summe der Sumpfabströme aus dem Filmverdampfer (5) und aus der Vakuum-Eindampfstufe (6).

Beispiele:

Das erfindungsgemäße Verfahren wird durch die nachfolgenden Beispiele näher erläutert, ohne darauf beschränkt zu sein.

Die aufgeführten Beispiele wurden in einer Versuchsanlage im Pilotmaßstab durchgeführt (Stunden-Durchsatz: 6 – 8 kg Feed (MMA und Alkohol) bzw. 5 – 6 kg Produktester). Der Aufbau der Versuchsanlage war wie in Figur 3 dargestellt bzw. in davon leicht abgewandelter Form.

(Vergleichs-) Beispiel 1: keine Rezyklisierung des Katalysators (n-/i-Butylmethacrylatherstellung).

Als Reaktionsapparat (1) wurde ein mit Wasserdampf beheizter Edelstahl-Reaktionskessel mit einem maximalen Füllvolumen von 15 l verwendet. Der Reaktor war über eine Brüdenleitung mit einer oberhalb montierten Azeotrop-Destillationskolonne (2) verbunden. Bei der Azeotrop-Destillationskolonne (Kopfdruck = 1 barabs) handelte es sich um eine mit $H = 2$ m Sulzer CY Metalldrahtgewebepackungen bestückte Technikums-Glaskolonne mit einem Durchmesser von $D = 0,1$ m. In der Kolonnenmitte ($H = 1$ m) befand sich der Zulauf für den Eduktalkohol. Der Reaktorabstrom wurde einer Niedrigsieder-Destillationskolonne (3) kontinuierlich zugeführt. Bei dieser Destillationskolonne handelte es sich um eine mit $H = 3,8$ m Sulzer CY Metalldrahtgewebepackungen bestückte Technikums-Vakuumglaskolonne (Kopfdruck = 120 mbarabs) mit einem Durchmesser von $D = 0,1$ m. Der Zulauf befand sich auf $H = 2$ m. Die Sumpfbeheizung erfolgte mit Wasserdampf. Der kondensierte Kopfaustrag (Kreislaufstrom) (14) wurde kontinuierlich zum Reaktor zurückgeführt. Statt des in Figur 3 dargestellten Fallfilmverdampfers (5) kam bei der kontinuierlichen Aufarbeitung des Sumpfabstroms der Niedrigsieder-Destillationskolonne (15) ein mit Thermalöl beheizter Glasdünnschichtverdampfer mit einer Verdampferfläche von $A = 0,1$ m² zum Einsatz. Die Brüden dieses Glasdünnschichtverdampfers wurden kontinuierlich in eine oberhalb montierte Hochsieder-Destillationskolonne (4) geleitet. Es handelte sich dabei um eine mit $H = 0,5$ m Sulzer EX Metalldrahtgewebepackungen bestückte Technikums-Vakuumglaskolonne (Kopfdruck = 120 mbarabs) mit einem Durchmesser von $D = 0,05$ m. Der Sumpfabstrom wurde einem zweiten, kleineren, ebenfalls mit Thermalöl beheizten Glasdünnschichtverdampfer (6) (Kopfdruck = 120 mbarabs) mit einer Verdampferfläche von $A = 0,02$ m² kontinuierlich zugeführt. Die Brüden dieses zweiten Glasdünnschichtverdampfers wurden auskondensiert und vereinigt mit dem Reaktorabstrom der Niedrigsieder-Destillationskolonne kontinuierlich zugeführt. Der Sumpfabstrom (17) wurde kontinuierlich aus dem Prozess ausgeschleust. Die Dosierung der Edukte (MMA und Alkohol) erfolgte kontinuierlich mittels

Kolben-Dosierpumpen, wobei der Katalysator (Tetraalkyltitanat) im (per Spezifikation wasserfreien) MMA-Feed gelöst zudosiert wurde. Der MMA/Katalysator-Feed wurde dem Reaktor direkt zugeführt, der Alkohol-Feed wurde (auf Kolonneninnentemperatur) vorgewärmt auf die Mitte der Azeotrop-Destillationskolonne aufgegeben. Die kontinuierliche Zugabe von 50 – 100 g/h Stabilisatorlösung (0,2 Gew.-% Hydrochinonmonomethylether in MMA bzw. Produktester) erfolgte mit Hilfe von Schlauchpumpen in den Rücklaufstrom der Destillationskolonnen. Die kontinuierliche Förderung der Stoffströme zwischen den Anlagenteilen erfolgte entweder mit Hilfe von Kolben-Dosierpumpen oder durch die Saugwirkung des Vakuums. Zwischenbehälter (Puffervolumina) wurden soweit als möglich vermieden. Die Zusammensetzung der Stoffströme (MMA-, Alkohol-, MeOH- und Produktester-Gehalt) wurde mit Hilfe eines Gaschromatographen bestimmt.

Zur kontinuierlichen Herstellung von n-Butylmethacrylat (n-BuMA) wurden dem Reaktionskessel 4 kg/h MMA-Feed, 18 g/h Tetra-n-Butyltitanat ($\text{Ti}(\text{n-OBu})_4$) und 2,7 kg/h n-BuOH-Feed zudosiert (11). Weiterhin floß dem Reaktor der Kreislauffrückstrom vom Kopf der Niedrigsieder-Destillationskolonne kontinuierlich zu (2,8 kg/h mit folgender Zusammensetzung: 1,0 Gew.-% n-BuMA, 38,3 Gew.-% n-BuOH, 57,3 Gew.-% MMA und 3,4 Gew.-% MeOH). Das molare MMA:n-BuOH-Verhältnis im Reaktorzulauf betrug 1,1:1. Bei einer Reaktorverweilzeit von 1 h und einem MMA/MeOH-Azeotropabzug von 1,5 kg/h stellte sich eine Reaktortemperatur von 115 °C ein. Die Zusammensetzung des MMA/MeOH-Azeotrops betrug 82 Gew.-% MeOH, 18 Gew.-% MMA und < 5 ppm n-BuOH. Der resultierende Reaktorabstrom von 8 kg/h setzte sich wie folgt zusammen: 64,6 Gew.-% n-BuMA, 13,5 Gew.-% n-BuOH, 20,3 Gew.-% MMA, 1,3 Gew.-% MeOH und 0,3 Gew.-% Nebenprodukte. Die Raum-Zeit-Ausbeute des Reaktors bezogen auf n-BuMA betrug somit 570 kg/h/m³. Aufgrund nahezu vollständiger Abtrennung der in bezug auf n-BuMA niedrigsiedenden Komponenten wurde im Sumpfaustrag der Niedrigsieder-Destillationskolonne ein Rohester erhalten (5,8 kg/h), der bereits > 99,5 Gew.-% n-BuMA sowie den

gesamten Katalysator und Stabilisator enthielt. Die Ausbeute an n-BuOH bezogen auf den gesamten Prozess betrug folglich nahezu 100 %. Die Ausbeute an MMA bezogen auf den gesamten Prozess betrug abzüglich des zuvor einkalkulierten MMA-Verlustes über das MMA/MeOH-Azeotrop ebenfalls nahezu 100 %. Bei einem Eindampfverhältnis (Verhältnis von Brüden- zu Feedstrom) im ersten, größeren Dünnschichtverdampfer von ca. 90 % werden am Kopf der Hochsieder-Destillationskolonne schließlich 5,1 kg/h Rein-n-BuMA mit folgender Zusammensetzung gewonnen: > 99,92 Gew.-% n-BuMA, < 120 ppm n-BuOH, < 10 ppm MMA, < 5 ppm Di-n-Butylether, Farbzahl (Apha) < 0,2. Bei einem Eindampfverhältnis im zweiten, kleineren Dünnschichtverdampfer von ca. 90 % beträgt die Gesamt-Ausschleusung des Prozesses (Katalysator, Stabilisator, hochsiedende Nebenprodukte, n-BuMA) 0,1 kg/h und der Ausbeuteverlust an n-BuMA bezogen auf das produzierte Rein-n-BuMA < 0,5 Gew.-%.

Der Katalysatorverbrauch beträgt 3,5 g Tetra-n-Butyltitanat / kg Rein-n-BuMA.

Zur kontinuierlichen Herstellung von Iso-Butylmethacrylat (i-BuMA) wurden dem Reaktionskessel 3,4 kg/h MMA-Feed, 19 g/h Tetra-i-Butyltitanat ($\text{Ti}(\text{i-OBu})_4$) und 2,36 kg/h i-BuOH-Feed zudosiert. Weiterhin floß dem Reaktor der Kreislaufückstrom vom Kopf der Niedersieder-Destillationskolonne kontinuierlich zu (2,4 kg/h mit folgender Zusammensetzung: 6,2 Gew.-% i-BuMA, 35,3 Gew.-% i-BuOH, 56,3 Gew.-% MMA und 2,2 Gew.-% MeOH). Das molare MMA:i-BuOH-Verhältnis im Reaktorzulauf betrug 1,1:1. Bei einer Reaktorverweilzeit von 1,2 h und einem MMA/MeOH-Azeotropabzug von 1,26 kg/h stellte sich eine Reaktortemperatur von 115 °C ein. Die Zusammensetzung des MMA/MeOH-Azeotrops betrug 82 Gew.-% MeOH, 18 Gew.-% MMA und < 5 ppm i-BuOH. Der resultierende Reaktorabstrom von 6,9 kg/h setzte sich wie folgt zusammen: 67,3 Gew.-% i-BuMA, 12,0 Gew.-% i-BuOH, 19,4 Gew.-% MMA, 0,8 Gew.-% MeOH und 0,5 Gew.-% Nebenprodukte. Die Raum-Zeit-Ausbeute des Reaktors bezogen auf i-BuMA betrug somit 516 kg/h/m³.

Aufgrund nahezu vollständiger Abtrennung der in bezug auf i-BuMA niedrigsiedenden Komponenten wurde im Sumpfaustrag der Niedrigsieder-Destillationskolonne ein Rohester erhalten (5,0 kg/h), der bereits > 99,5 Gew.-% i-BuMA sowie den gesamten Katalysator und Stabilisator enthielt. Die Ausbeute an i-BuOH bezogen auf den gesamten Prozess betrug folglich nahezu 100 %. Die Ausbeute an MMA bezogen auf den gesamten Prozess betrug abzüglich des zuvor einkalkulierten MMA-Verlustes über das MMA/MeOH-Azeotrop ebenfalls nahezu 100 %. Bei einem Eindampfverhältnis (Verhältnis von Brüden- zu Feedstrom) im ersten, größeren Dünnschichtverdampfer von ca. 90 % werden am Kopf der Hochsieder-Destillationskolonne schließlich 4,5 kg/h Rein-i-BuMA mit folgender Zusammensetzung gewonnen: > 99,9 Gew.-% i-BuMA, < 150 ppm i-BuOH, < 10 ppm MMA, 0 ppm Di-i-Butylether, Farbzahl (Apha) < 0,2. Bei einem Eindampfverhältnis im zweiten, kleineren Dünnschichtverdampfer von ca. 90 % beträgt die Gesamt-Ausschleusung des Prozesses (Katalysator, Stabilisator, hochsiedende Nebenprodukte, i-BuMA) 0,05 kg/h und der Ausbeuteverlust an i-BuMA bezogen auf das produzierte Rein-i-BuMA < 0,5 Gew.-%.

Der Katalysatorverbrauch beträgt 4,2 g Tetra-i-Butyltitanat / kg Rein-i-BuMA.

Beispiel 2: vollständige Rezyklierung des Katalysators (n-Butylmethacrylatherstellung)

Als Reaktionsapparat (1) wurde ein mit Wasserdampf beheizter Edelstahl-Reaktionskessel mit einem maximalen Füllvolumen von 15 l verwendet. Der Reaktor war über eine Brüdenleitung mit einer oberhalb montierten Azeotrop-Destillationskolonne (2) verbunden. Bei der Azeotrop-Destillationskolonne (Kopfdruck = 1 barabs) handelte es sich um eine mit H = 2 m Sulzer CY Metalldrahtgewebepackungen bestückte Technikums-Glaskolonne mit einem Durchmesser von D = 0,1 m. In der Kolonnenmitte (H = 1 m) befand sich der

Zulauf für den Eduktalkohol. Der Reaktorabstrom wurde einer Niedrigsieder-Destillationskolonne (3) kontinuierlich zugeführt. Bei dieser Destillationskolonne handelte es sich um eine mit $H = 3,8$ m Sulzer CY

Metalldrahtgewebepackungen bestückte Technikums-Vakuumglaskolonne (Kopfdruck = 120 mbarabs) mit einem Durchmesser von $D = 0,1$ m. Der Zulauf befand sich auf $H = 2$ m. Die Sumpfbeheizung erfolgte mit Wasserdampf. Der kondensierte Kopfaustrag (Kreislaufstrom) (14) wurde kontinuierlich zum Reaktor zurückgeführt. Statt des in Figur 3 dargestellten Fallfilmverdampfers (5) kam bei der kontinuierlichen Aufarbeitung des Sumpfabstroms der Niedrigsieder-Destillationskolonne (15) ein mit Thermalöl beheizter Glasdünnschichtverdampfer mit einer Verdampferfläche von $A = 0,1$ m² zum Einsatz. Die Brüden dieses Glasdünnschichtverdampfers wurden kontinuierlich in eine oberhalb montierte Hochsieder-Destillationskolonne (4) geleitet. Es handelte sich dabei um eine mit $H = 0,5$ m Sulzer EX Metalldrahtgewebepackungen bestückte Technikums-Vakuumglaskolonne (Kopfdruck = 150 mbarabs) mit einem Durchmesser von $D = 0,05$ m. Der Sumpfabstrom wurde kontinuierlich in den Reaktionskessel zurückgeführt (18) sowie teilweise aus dem Prozess kontinuierlich ausgeschleust (17). Zum Zeitpunkt $t = 0$ h wurde der Sumpfabstrom vollständig kontinuierlich in den Reaktionskessel zurückgeführt (18) und es erfolgte keine Ausschleusung (17) sowie keine Frisch-Katalysatordosierung mehr. Die Dosierung der Edukte (MMA und Alkohol) erfolgte kontinuierlich mittels Kolben-Dosierpumpen, wobei der Katalysator (Tetraalkyltitanat) im (per Spezifikation wasserfreien) MMA-Feed gelöst zudosiert wurde. Der MMA/Katalysator-Feed wurde dem Reaktor direkt zugeführt, der Alkohol-Feed wurde (auf Kolonneninnentemperatur) vorgewärmt auf die Mitte der Azeotrop-Destillationskolonne aufgegeben. Die kontinuierliche Zugabe von 50 – 100 g/h Stabilisatorlösung (0,2 Gew.-% Hydrochinonmonomethylether in MMA bzw. Produkttester) erfolgte mit Hilfe von Schlauchpumpen in den Rücklaufstrom der Destillationskolonnen. Die kontinuierliche Förderung der Stoffströme zwischen den Anlagenteilen erfolgte entweder mit Hilfe von Kolben-Dosierpumpen oder durch die Saugwirkung des

Vakuums. Zwischenbehälter (Puffervolumina) wurden soweit als möglich vermieden. Die Zusammensetzung der Stoffströme (MMA-, Alkohol-, MeOH- und Produktester-Gehalt) wurde mit Hilfe eines Gaschromatographen bestimmt.

Zur kontinuierlichen Herstellung von n-Butylmethacrylat (n-BuMA) wurden dem Reaktionskessel zunächst 3,8 kg/h MMA-Feed, 18 g/h Tetra-n-Butyltitanat ($\text{Ti}(\text{n-Bu})_4$) und 2,7 kg/h n-BuOH-Feed zudosiert. Weiterhin floß dem Reaktor der Kreislaufrückstrom vom Kopf der Niedersieder-Destillationskolonne kontinuierlich zu (3,0 kg/h mit folgender Zusammensetzung: 0,2 Gew.-% n-BuMA, 31,1 Gew.-% n-BuOH, 66,4 Gew.-% MMA und 1,9 Gew.-% MeOH). Das molare MMA:n-BuOH-Verhältnis im Reaktorzulauf betrug 1,2:1. Bei einer Reaktorverweilzeit von 1 h und einem MMA/MeOH-Azeotropabzug von 1,4 kg/h stellte sich eine Reaktortemperatur von 115 °C ein. Die Zusammensetzung des MMA/MeOH-Azeotrops betrug 80,4 Gew.-% MeOH, 19,6 Gew.-% MMA und < 5 ppm n-BuOH. Der resultierende Reaktorabstrom von 8,1 kg/h setzte sich wie folgt zusammen: 63,8 Gew.-% n-BuMA, 11,3 Gew.-% n-BuOH, 24,0 Gew.-% MMA, 0,7 Gew.-% MeOH und 0,2 Gew.-% Nebenprodukte. Der n-BuOH-Umsatz des Reaktors betrug somit 74 %. Nachdem zum Zeitpunkt $t = 0$ keine Ausschleusung (17) und keine Frisch-Katalysatorzufuhr mehr erfolgte, wurde der n-BuOH-Umsatz (als Indikator für die Katalysatoraktivität) über einen Zeitraum von 24 h verfolgt. Wie Figur 5 zu entnehmen ist, nimmt der n-BuOH-Umsatz innerhalb 24 h überraschenderweise nur um 18 % auf 56 % ab, obwohl weder hochsiedende Nebenkomponenten ausgeschleust werden noch frischer Katalysator zugeführt wird und der Katalysator dabei ca. 8 mal durch das gesamte Verfahren umgelaufen ist.

Beispiel 3: teilweise Rezyklierung des Katalysators (i-Butylmethacrylatherstellung)

Als Reaktionsapparat (1) wurde ein mit Wasserdampf beheizter Edelstahl-Reaktionskessel mit einem maximalen Füllvolumen von 15 l verwendet. Der

Reaktor war über eine Brüdenleitung mit einer oberhalb montierten Azeotrop-Destillationskolonne (2) verbunden. Bei der Azeotrop-Destillationskolonne (Kopfdruck = 1 barabs) handelte es sich um eine mit $H = 2$ m Sulzer CY Metalldrahtgewebepackungen bestückte Technikums-Glaskolonne mit einem Durchmesser von $D = 0,1$ m. In der Kolonnenmitte ($H = 1$ m) befand sich der Zulauf für den Eduktalkohol. Der Reaktorabstrom wurde einer Niedrigsieder-Destillationskolonne (3) kontinuierlich zugeführt. Bei dieser Destillationskolonne handelte es sich um eine mit $H = 3,8$ m Sulzer CY Metalldrahtgewebepackungen bestückte Technikums-Vakuumglaskolonne (Kopfdruck = 120 mbarabs) mit einem Durchmesser von $D = 0,1$ m. Der Zulauf befand sich auf $H = 2$ m. Die Sumpfbeheizung erfolgte mit Wasserdampf. Der kondensierte Kopfausstrag (Kreislaufstrom) (14) wurde kontinuierlich zum Reaktor zurückgeführt. Statt des in Figur 3 dargestellten Fallfilmverdampfers (5) kam bei der kontinuierlichen Aufarbeitung des Sumpfabstroms der Niedrigsieder-Destillationskolonne (15) ein mit Thermalöl beheizter Glasdünnenschichtverdampfer mit einer Verdampferfläche von $A = 0,1$ m² zum Einsatz. Die Brüden dieses Glasdünnenschichtverdampfers wurden kontinuierlich in eine oberhalb montierte Hochsieder-Destillationskolonne (4) geleitet. Es handelte sich dabei um eine mit $H = 0,5$ m Sulzer EX Metalldrahtgewebepackungen bestückte Technikums-Vakuumglaskolonne (Kopfdruck = 150 mbarabs) mit einem Durchmesser von $D = 0,05$ m. Der Sumpfabstrom wurde geteilt und teilweise kontinuierlich in den Reaktionskessel zurückgeführt (18) sowie teilweise aus dem Prozess kontinuierlich ausgeschleust (17). Die Dosierung der Edukte (MMA und Alkohol) erfolgte kontinuierlich mittels Kolben-Dosierpumpen, wobei der Katalysator (Tetraalkyltitanat) im (per Spezifikation wasserfreien) MMA-Feed gelöst zudosiert wurde. Der MMA/Katalysator-Feed wurde dem Reaktor direkt zugeführt, der Alkohol-Feed wurde (auf Kolonneninnentemperatur) vorgewärmt auf die Mitte der Azeotrop-Destillationskolonne aufgegeben. Die kontinuierliche Zugabe von 50 – 100 g/h Stabilisatorlösung (0,2 Gew.-% Hydrochinonmonomethylether in MMA bzw. Produkttester) erfolgte mit Hilfe von

Schlauchpumpen in den Rücklaufstrom der Destillationskolonnen. Die kontinuierliche Förderung der Stoffströme zwischen den Anlagenteilen erfolgte entweder mit Hilfe von Kolben-Dosierpumpen oder durch die Saugwirkung des Vakuums. Zwischenbehälter (Puffervolumina) wurden soweit als möglich vermieden. Die Zusammensetzung der Stoffströme (MMA-, Alkohol-, MeOH- und Produktester-Gehalt) wurde mit Hilfe eines Gaschromatographen bestimmt.

Zur kontinuierlichen Herstellung von Iso-Butylmethacrylat (i-BuMA) wurden dem Reaktionskessel 2,78 kg/h MMA-Feed, 3 g/h Tetra-i-Butyltitanat ($\text{Ti}(\text{i-OBu})_4$) und 1,9 kg/h i-BuOH-Feed zudosiert. Weiterhin floß dem Reaktor der Kreislaufrückstrom vom Kopf der Niedrigsieder-Destillationskolonne kontinuierlich zu (2,2 kg/h mit folgender Zusammensetzung: 2,8 Gew.-% i-BuMA, 39,3 Gew.-% i-BuOH, 56,2 Gew.-% MMA und 1,7 Gew.-% MeOH). Das molare MMA:i-BuOH-Verhältnis im Reaktorzulauf betrug 1,1:1. Bei einer Reaktorverweilzeit von 1,2 h und einem MMA/MeOH-Azeotropabzug von 1,04 kg/h stellte sich eine Reaktortemperatur von 116 °C ein. Die Zusammensetzung des MMA/MeOH-Azeotrops betrug 79 Gew.-% MeOH, 21 Gew.-% MMA und < 5 ppm i-BuOH. Der resultierende Reaktorabstrom von 6,5 kg/h setzte sich wie folgt zusammen: 66,8 Gew.-% i-BuMA, 13,1 Gew.-% i-BuOH, 19,0 Gew.-% MMA, 0,5 Gew.-% MeOH und 0,6 Gew.-% Nebenprodukte. Die Raum-Zeit-Ausbeute des Reaktors bezogen auf i-BuMA betrug somit 417 kg/h/m³. Aufgrund nahezu vollständiger Abtrennung der in bezug auf i-BuMA niedrigsiedenden Komponenten wurde im Sumpfaustrag der Niedrigsieder-Destillationskolonne ein Rohester erhalten (4,25 kg/h), der bereits > 99,5 Gew.-% i-BuMA sowie den gesamten Katalysator und Stabilisator enthielt. Die Ausbeute an i-BuOH bezogen auf den gesamten Prozess betrug folglich nahezu 100 %. Die Ausbeute an MMA bezogen auf den gesamten Prozess betrug abzüglich des zuvor einkalkulierten MMA-Verlustes über das MMA/MeOH-Azeotrop ebenfalls nahezu 100 %. Bei einem Eindampfverhältnis (Verhältnis von Brüden- zu Feedstrom) im Dünnschichtverdampfer von ca. 90 % werden am Kopf der Hochsieder-Destillationskolonne schließlich 3,81 kg/h

Rein-i-BuMA mit folgender Zusammensetzung gewonnen: > 99,9 Gew.-% i-BuMA, < 150 ppm i-BuOH, < 10 ppm MMA, 0 ppm Di-i-Butylether, Farbzahl (Apha) < 0,2. Bei einer 10 prozentigen Ausschleusung (0,05 kg/h) bzw. einer 90 prozentigen Rückführung (0,45 kg/h) des Sumpfabstroms des Dünnschichtverdampfers beträgt der Katalysatorverbrauch 0,8 g Tetra-i-Butyltitanat / kg Rein-i-BuMA.

Gegenüber Beispiel 1 beträgt die Katalysatoreinsparung somit ca. 80 %.

Erläuterung der Bezugszeichen:

- 1 Reaktionsapparat
- 2 Azeotrop-Destillationskolonne
- 3 Niedrigsieder-Destillationskolonne
- 4 Hochsieder-Destillationskolonne
- 5 Filmverdampfer
- 6 Filmverdampfer
- 11 Methyl(meth)acrylat- und Katalysator-Feed
- 12 Alkohol-Feed
- 13 Methanol/Methyl(meth)acrylat-Azeotrop
- 14 Niedrigsieder-Kreislaufstrom
- 15 Roh-Ester
- 16 Rein-Ester
- 17 Hochsieder und Katalysator
- 18 Katalysatorrezyklierung

Patentansprüche

1. Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von höheren (Meth)acrylsäureestern (C) durch Umesterung von (Meth)acrylsäuremethylester (A) mit höheren Alkoholen (B) in Gegenwart eines Katalysators oder Katalysatorgemisches,

dadurch gekennzeichnet,

dass der Sumpfabstrom der Vakuum-Eindampfstufe (6) geteilt wird und teilweise dem Reaktionsapparat (1) zugeführt wird.

2. Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von höheren (Meth)acrylsäureestern (C) durch Umesterung von (Meth)acrylsäuremethylester (A) mit höheren Alkoholen (B) in Gegenwart eines Katalysators oder Katalysatorgemisches,

dadurch gekennzeichnet,

dass der Sumpfabstrom aus dem Filmverdampfer (5) geteilt wird und teilweise dem Reaktionsapparat (1) zugeführt wird.

3. Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von höheren (Meth)acrylsäureestern (C) durch Umesterung von (Meth)acrylsäuremethylester (A) mit höheren Alkoholen (B) in Gegenwart eines Katalysators oder Katalysatorgemisches,

dadurch gekennzeichnet,

dass der Sumpfabstrom aus dem Filmverdampfer (5) geteilt wird und teilweise dem Reaktionsapparat (1) zugeführt wird und dass der Sumpfabstrom der Vakuum-Eindampfstufe (6) geteilt wird und dem Reaktionsapparat (1) zugeführt wird.

4. Verfahren nach Anspruch 1, 2 oder 3,

dadurch gekennzeichnet,

dass als Alkohole n-Butanol, iso-Butanol oder 2-Ethylhexanol verwendet werden.

5. Verfahren nach Anspruch 1, 2 oder 3,

dadurch gekennzeichnet,

dass als Katalysator homogene Katalysatoren verwendet werden.

6. Verfahren nach Anspruch 5,

dadurch gekennzeichnet,

dass als Katalysator das Titanat des Alkohols (B) eingesetzt wird.

7. Verfahren nach Anspruch 1,

dadurch gekennzeichnet,

dass 1 - 95 Gew.-% des Sumpfabstroms aus der Vakuum-Eindampfstufe (6) dem Reaktionsapparat zugeführt werden.

8. Verfahren nach Anspruch 7,

dadurch gekennzeichnet,

dass 40 - 90 Gew.-% des Sumpfabstroms aus der Vakuum-Eindampfstufe (6) dem Reaktionsapparat (1) zugeführt werden.

9. Verfahren nach Anspruch 8,

dadurch gekennzeichnet,

dass 60 - 85 Gew.-% des Sumpfabstroms aus der Vakuum-Eindampfstufe (6) dem Reaktionsapparat (1) zugeführt werden.

10. Verfahren nach Anspruch 2,

dadurch gekennzeichnet,

dass 1 - 95 Gew.-% des Sumpfabstroms aus dem Filmverdampfer (5) dem Reaktionsapparat (1) zugeführt werden.

11. Verfahren nach Anspruch 10,

dadurch gekennzeichnet,

dass 40 - 90 Gew.-% des Sumpfabstroms aus dem Filmverdampfer (5) dem Reaktionsapparat (1) zugeführt werden.

12. Verfahren nach Anspruch 11,

dadurch gekennzeichnet,

dass 60 - 85 Gew.-% des Sumpfabstroms aus dem Filmverdampfer (5) dem Reaktionsapparat (1) zugeführt werden.

13. Verfahren nach Anspruch 3,

dadurch gekennzeichnet,

dass 1 - 95 Gew.-% der Summe der Sumpfabströme aus dem Filmverdampfer (5) und aus der Vakuum-Eindampfstufe (6) dem Reaktionsapparat (1) zugeführt werden.

14. Verfahren nach Anspruch 13,

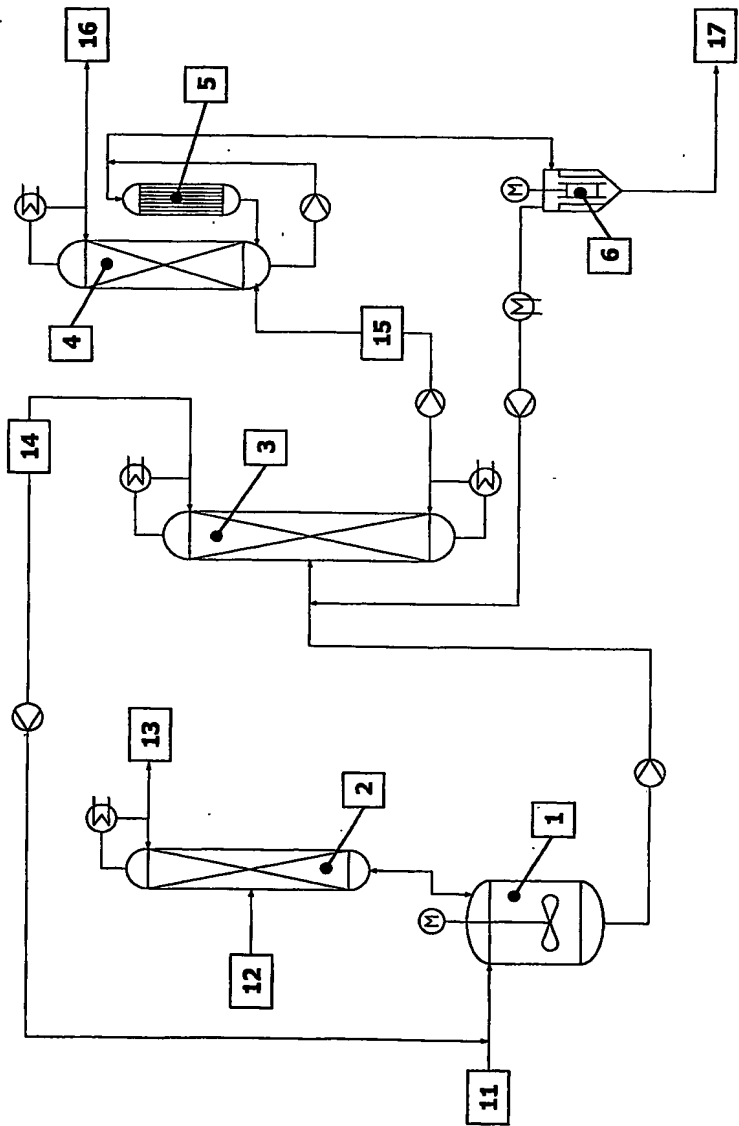
dadurch gekennzeichnet,

dass 40 - 90 % der Summe der Sumpfabströme aus dem Filmverdampfer (5) und aus der Vakuum-Eindampfstufe (6) dem Reaktionsapparat (1) zugeführt werden.

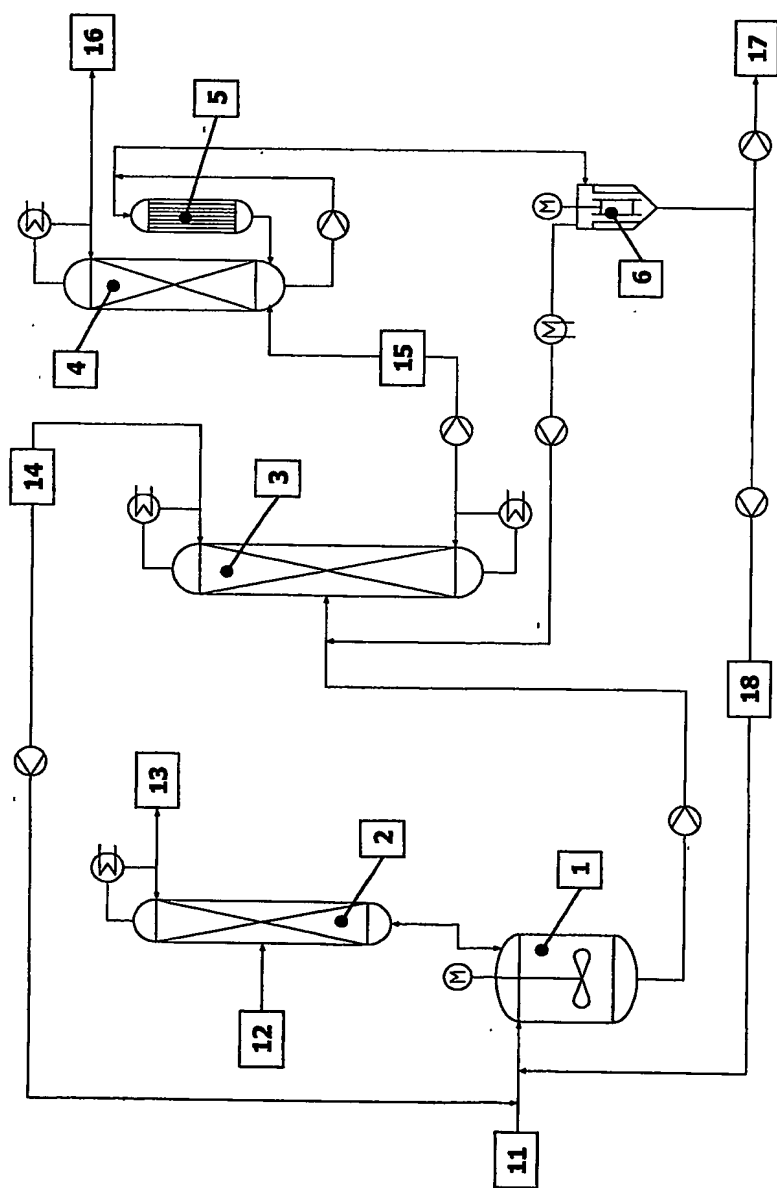
15. Verfahren nach Anspruch 14,

dadurch gekennzeichnet,

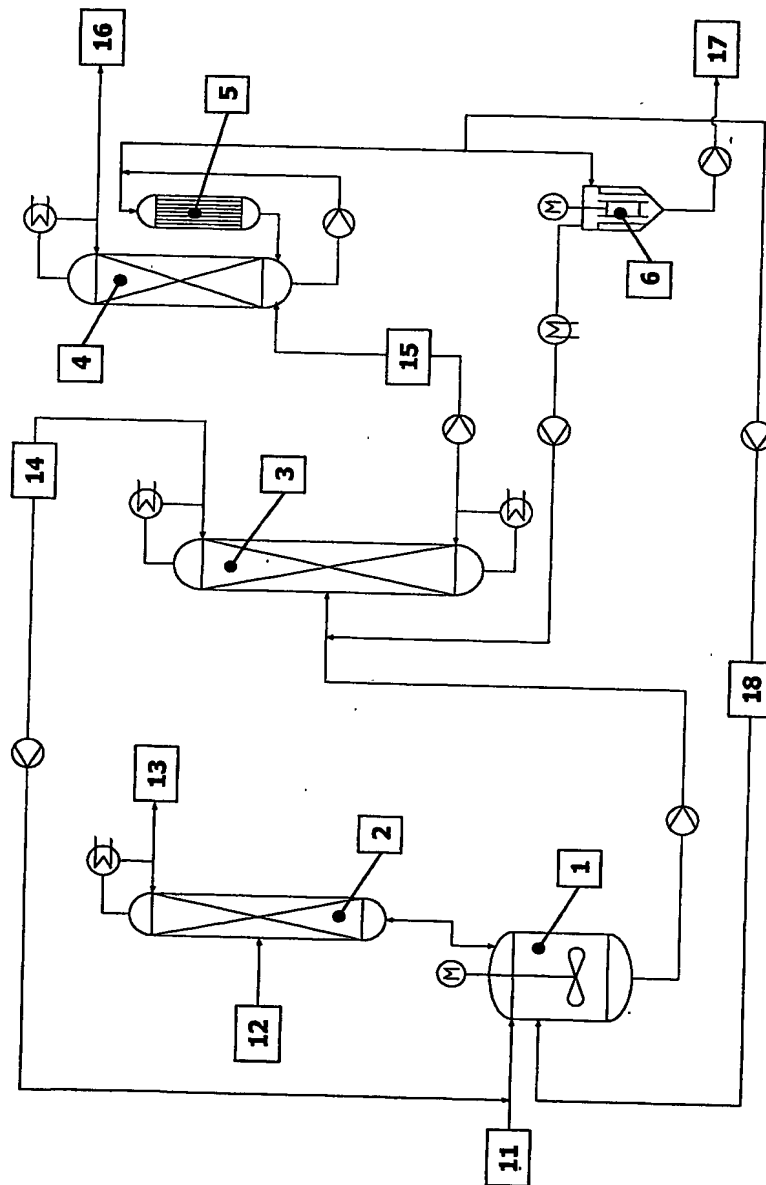
dass 60 - 85 Gew.-% der Summe der Sumpfabströme aus dem Filmverdampfer (5) und aus der Vakuum-Eindampfstufe (6) dem Reaktionsapparat (1) zugeführt werden.



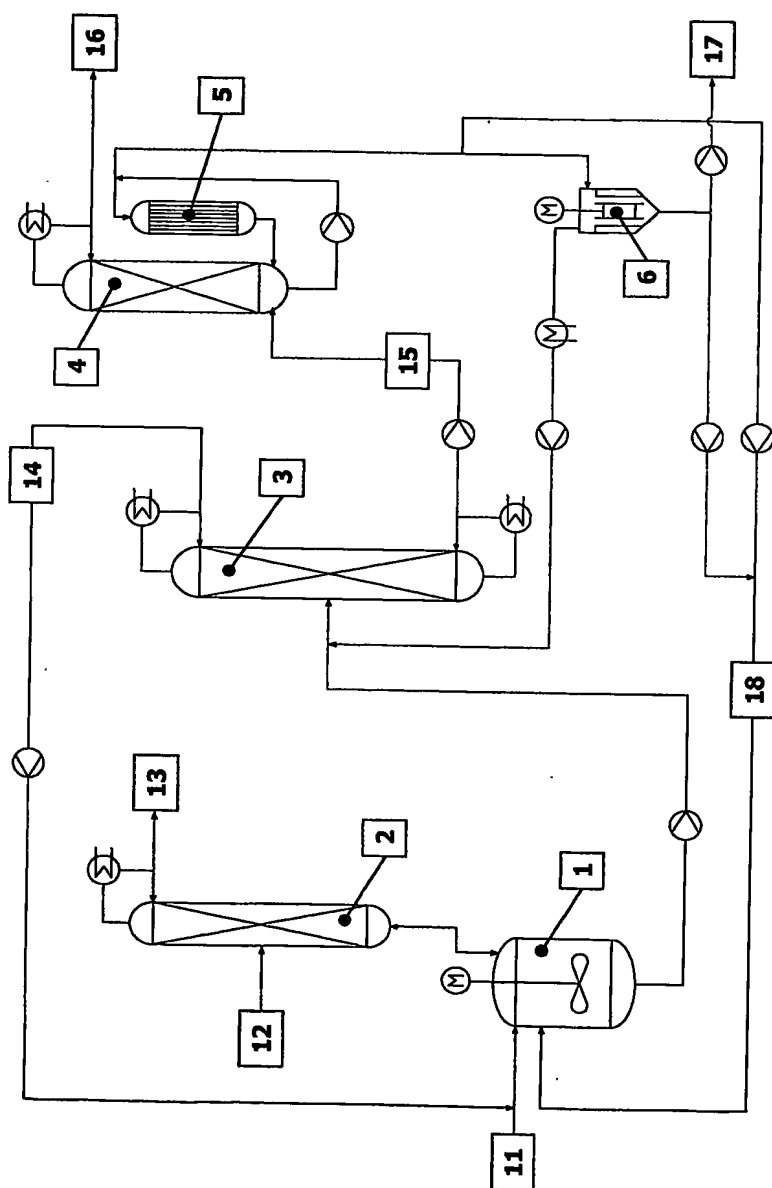
Figur 1: Stand der Technik



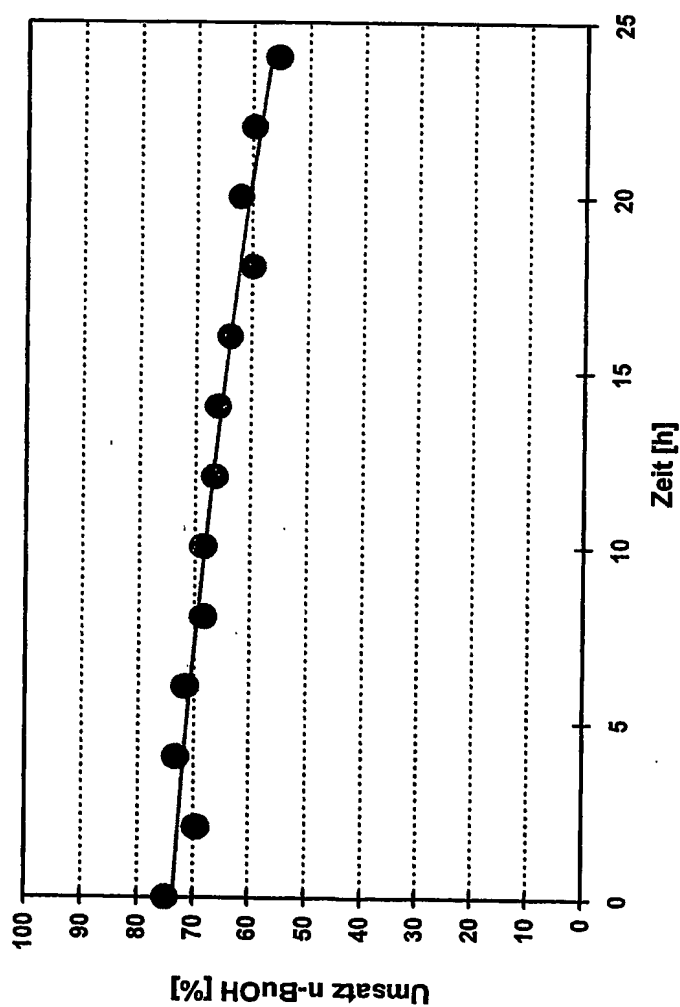
Figur 2: Lösungsvariante 1



Figur 3: Lösungsvariante 2



Figur 4: Lösungsvariante 3



Figur 5: n-Butanol (n-BuOH)-Umsatz in Abhängigkeit von der Zeit bei vollständiger Katalysatorrezyklisierung

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/13060

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C07C67/03 C07C69/54 B01J21/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, BEILSTEIN Data, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 100 26 644 A (BASF AG) 6 December 2001 (2001-12-06) Absätze '0025!', '0041!', '0045! -----	1-15
A	DE 23 19 688 A (RHONE PROGIL) 6 December 1973 (1973-12-06) claims 1-20; figure 1; example 1 -----	1-15

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

17 March 2004

Date of mailing of the international search report

24/03/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Kleidernigg, O

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 03/13060

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 10026644	A	06-12-2001	DE 10026644 A1	06-12-2001
			CN 1434793 T	06-08-2003
			WO 0192198 A1	06-12-2001
			EP 1284954 A1	26-02-2003
			US 2003139599 A1	24-07-2003
DE 2319688	A	06-12-1973	FR 2184545 A1	28-12-1973
			BE 799624 A1	16-11-1973
			DE 2319688 A1	06-12-1973
			ES 414834 A1	16-05-1976
			GB 1367591 A	18-09-1974
			IT 994864 B	20-10-1975
			JP 49026223 A	08-03-1974
			NL 7304718 A	20-11-1973
			US 3836576 A	17-09-1974

INTERNATIONALES RESEARCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/13060

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C07C67/03 C07C69/54 B01J21/06

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RESEARCHIERTE GEBIETE

Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C07C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, BEILSTEIN Data, CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 100 26 644 A (BASF AG) 6. Dezember 2001 (2001-12-06) Absätze '0025!', '0041!', '0045!.	1-15
A	DE 23 19 688 A (RHONE PROGIL) 6. Dezember 1973 (1973-12-06) Ansprüche 1-20; Abbildung 1; Beispiel 1	1-15

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahelegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

17. März 2004

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

24/03/2004

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Kleidermigg, O

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationaler Aktenzeichen

PCT/EP 03/13060

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 10026644 A	06-12-2001	DE 10026644 A1	06-12-2001
		CN 1434793 T	06-08-2003
		WO 0192198 A1	06-12-2001
		EP 1284954 A1	26-02-2003
		US 2003139599 A1	24-07-2003
DE 2319688 A	06-12-1973	FR 2184545 A1	28-12-1973
		BE 799624 A1	16-11-1973
		DE 2319688 A1	06-12-1973
		ES 414834 A1	16-05-1976
		GB 1367591 A	18-09-1974
		IT 994864 B	20-10-1975
		JP 49026223 A	08-03-1974
		NL 7304718 A	20-11-1973
		US 3836576 A	17-09-1974

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.